

УДК 543.25

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭТИЛГИДРОКСИЛАМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

А.В.Малыгин, М.П.Шевченко, Н.И.Букреев, Н.Н.Шаповалова, А.В.Рачинский
Экспериментально-технический центр ОАО «Воронежсинтезкаучук»
394014, Воронеж, Ленинский пр-т, 2
alex-malygin@vmail.ru

Поступила в редакцию 05 марта 2006 г.

В работе рассматриваются методики определения диэтилгидроксиламина (ДЭГА) в водных растворах методами газо-жидкостной хроматографии и низкочастотного кондуктометрического титрования. Проводится сравнение этих методик анализа и области их применения в приложении к ингибированию полимеризационного процесса получения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков. Приводятся данные по концентрационным пределам определения ДЭГА в чистых водных растворах и в присутствии щелочи.

Ключевые слова: диэтилгидроксиламин, газо-жидкостная хроматография, низкочастотное кондуктометрическое титрование

Малыгин Алексей Викторович, кандидат химических наук, начальник сектора эмульсионной полимеризации лаборатории сополимерных каучуков ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

Шевченко Мария Павловна, начальник сектора хроматографии методо-аналитической лаборатории ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

Букреев Николай Ильич, начальник лаборатории сополимерных каучуков ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

Шаповалова Нина Николаевна, начальник методо-аналитической лаборатории ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

Рачинский Алексей Владиславович, начальник ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», заместитель технического директора по науке и развитию производства.

Введение

В технологическом процессе эмульсионной полимеризации задача ингибирования радикальной реакции при получении полимеров имеет принципиальное значение. Ингибирование необходимо для прекращения роста цепи при достижении оптимальной степени превращения мономеров. Вводимые в систему ингибиторы в этом случае называют прерывателями или стопперами [1]. Надежный обрыв полимеризационной цепи предоставляет возможность получать полимеры с необходимым набором физико-механических свойств. В связи с этим становится очевидной актуальность аналитического контроля стопперирования, что, в свою очередь, требует наличия достоверных методик определения содержания ингибитора на всех стадиях данного процесса. В предлагаемой работе рассматривается возможность использования двух физико-химических методов анализа для определения в водных растворах диэтилгидроксиламина (ДЭГА), являющегося одним из наиболее эффективных ингибиторов в эмульсионной полимеризации [2].

Теоретическая часть

Диэтилгидроксиламин – бесцветная жидкость с характерным запахом аминов, хорошо раство-

ряющаяся в спирте, толуоле и гексане. Водные растворы ДЭГА имеют слабощелочную реакцию [2].

В литературе не встречаются подробные и достоверные методики определения ДЭГА. В свое время предлагались способы его определения методами газо-жидкостной хроматографии [3], столкнувшейся, однако, с определенными трудностями, и колориметрии с применением щелочного трифенилтетразолиумхлорида [4]. Описываемый в работе [2] метод определения ДЭГА в водных растворах с концентрацией более 1 % титрованием соляной кислотой в присутствии индикатора метилоранжа оказывается бесполезным в условиях анализа продукта с наличием щелочи (по рецептуре приготовления раствора ингибитора в технологическом процессе получения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков осуществляется его подщелачивание) и, кроме того, концентрация рабочего раствора стоппера составляет около 0,4 %.

Логичным, в связи с этим, представляется применение для решения данной задачи физико-химических методов анализа, например, в случае титрования водных растворов ДЭГА использовать метод низкочастотного кондуктометрического титрования, позволяющего свободно определять два компонента, имеющих в водной среде одинаковую щелочную реакцию, но растворы которых по-разному меняют свою удельную электропроводность при взаимодействии с сильной кислотой. Помимо этого, данный метод является быстрым, точным и простым в аппаратурном исполнении.

Проблема определения ДЭГА в растворах в массовых количествах порядка 0,001 % обуславливает необходимость разработки методики его анализа с помощью метода газо-жидкостной хроматографии.

Методика эксперимента

Кондуктометрическое титрование ДЭГА представляет собой вариант титрования слабого основания сильной кислотой. При этом после точки эквивалентности происходит резкое возрастание электропроводности раствора, вызванное избытком водородных ионов [5, 6].

Расчет массы титруемого вещества в растворе производится, используя уравнение [5, 6]:

$$X_A = \frac{N_B \cdot \Xi_A \cdot V_B}{1000}, \quad (1)$$

где X_A – масса определяемого вещества, г; N_B – нормальность титранта; V_B – объем титранта, пошед-

ший на титрование, см³; Ξ_A – грамм-эквивалент определяемого вещества.

Определение концентрации ДЭГА в растворе проводили с использованием низкочастотного кондуктометра InoLab Level 3 Cond-740 по следующей методике. Аликвота анализируемого раствора (ее объем определяется величиной предполагаемого содержания продукта) разбавляется дистиллированной водой в мерной колбе до 100 см³, полученная проба раствора переносится в химический стакан 250 см³ с магнитной мешалкой и титруется раствором соляной кислоты с фиксацией изменения значений удельной электропроводности раствора (κ) после добавления каждой порции титранта.

Для более точного определения точки эквивалентности строится график зависимости κ от объема кислоты $V(\text{HCl})$, пошедшей на титрование. Характерный вид полученных кривых титрования приводится на рис. 1 (кривая 1). В начале титрования до точки эквивалентности электропроводность раствора линейно увеличивается и избыток HCl вызывает сильное повышение электропроводности раствора. Вблизи точки эквивалентности кривая титрования слегка закруглена, вследствие более высокой подвижности водородных ионов в сравнении с гидроксил-ионами. При определении точки эквивалентности используются прямолинейные участки на ветвях кондуктометрической кривой. Далее, определив эквивалентное количество соляной кислоты, пошедшее на титрование, по формуле (1) рассчитывается концентрация ДЭГА в растворе.

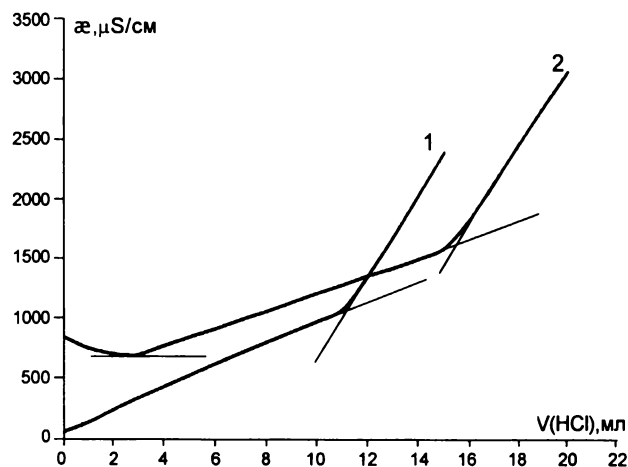


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования ДЭГА с помощью 0,1 н HCl в чистом водном растворе (1) и в присутствии щелочи (2)

Анализ продукта в водных растворах в присутствии щелочи проводится по такой же методике. На рис. 1 приводится вид кривой титрования водного раствора ДЭГА с добавлением КОН. При тит-

ровании такого образца сначала происходит падение электропроводности, связанное с нейтрализацией гидроксида калия. Точке эквивалентности соответствует выход кривой на минимум. Определение количества кислоты, пошедшей на титрование ингибитора, проводится с первой точки, отклоняющейся от линейной касательной (см. рис. 1, кривая 2).

В ходе экспериментов были определены концентрационные пределы определения ДЭГА в водных растворах по данной методике, в зависимости от выбранной концентрации титранта. Использование раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 н предоставляет возможность проводить измерения в диапазоне 0,01 · 10,0 %. При необходимости анализа раствора с предполагаемым содержанием продукта ниже 0,01 % применяется раствор титранта с концентрацией 0,01 н.

Определение массовой доли диэтилгидроксиламина в водных растворах методом газо-жидкостной хроматографии основано на непосредственном хроматографировании пробы на хроматографе с ионизационно-пламенным детектором с применением для расчета метода абсолютной калибровки.

Выполнение хроматографического анализа осуществляется на хроматографе «Хроматэк Кристалл 500.1» при операционных условиях, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Операционные условия определения диэтилгидроксиламина в водных растворах методом газо-жидкостной хроматографии

Наименование параметра	Значение параметра
Температура колонки, °С	от 90 до 110
Температура испарителя, °С	200
Температура термостата детектора, °С	200
Расход газа-носителя, см ³ /мин	от 30 до 50
Объем вводимой пробы, мм ³	2,0

Для определения абсолютного градуировочного коэффициента готовится не менее трех искусственных смесей ДЭГА в воде. Массовая доля продукта в смеси в процентах рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{mC_1 100}{M100}, \quad (2)$$

где m – масса навески ДЭГА, введенного в воду, г; C_1 – массовая доля ДЭГА в образце, %; M – масса искусственной смеси ДЭГА в воде, г.

Снимаются хроматограммы полученных сме-

сей и по площадям пиков ДЭГА рассчитывается абсолютный градуировочный коэффициент ДЭГА (K_i) %/мм² для каждой смеси по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{S_i}, \quad (2)$$

где C_i – массовая доля ДЭГА в искусственной смеси, %; S_i – площадь пика ДЭГА, см²; i – индекс, обозначающий номер хроматографирования. Далее рассчитывается среднее значение градуировочного коэффициента K (%/мм²), при этом расхождение между минимальным и максимальным значениями в группе, отнесенное к среднему арифметическому, не должно превышать 10 %.

Хроматограмма определения массовой доли ДЭГА в водном растворе приводится на рис. 2. Массовая доля продукта X (%) рассчитывается по формуле:

$$X = KS_i, \quad (2)$$

где K – абсолютный градуировочный коэффициент, %/мм²; S_i – площадь пика, мм². Диапазон измеряемых концентраций ДЭГА в водных растворах данным методом составляет 0,001 · 0,10 %.

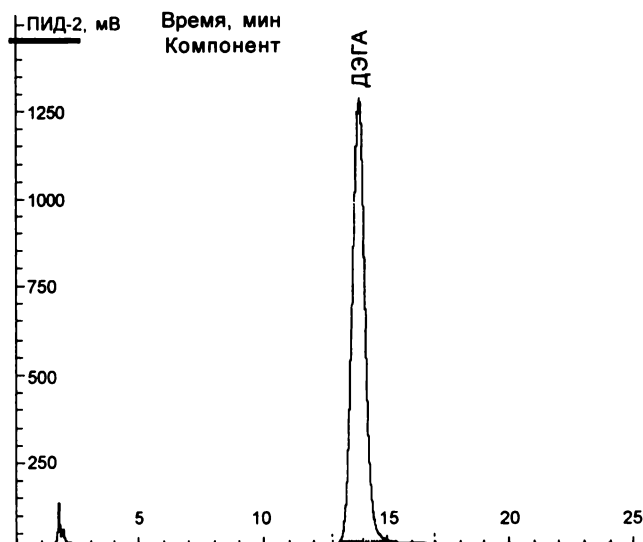


Рис.2. Хроматограмма диэтилгидроксиламина в водном растворе.

Результаты и их обсуждение

Поскольку конечной целью разработки обеих методик является их предложение для контроля процесса ингибирования в производстве эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков, необходимо было проведение сопоставительных исследований двумя предлагаемыми методами для определения сходимости получаемых с помощью их экспериментальных данных.

В табл. 2 приводятся результаты параллельных измерений концентрации диэтилгидроксиламина в двух сериях водных растворов с после-

довательным возрастанием содержания продукта в растворе: в чистом водном растворе и с подщелачиванием последнего.

Таблица 2
Сравнительное определение концентрации ДЭГА (%) в водных растворах газохроматографически и кондуктометрическим титрованием

Система	Наименование образца	Хроматография	Кондуктометрия
Водный раствор ДЭГА	№1	0,009	0,011
	№2	0,021	0,020
	№3	0,053	0,051
	№4	0,120	0,110
Водный раствор ДЭГА + КОН	№1	0,010	0,010
	№2	0,022	0,023
	№3	0,052	0,050
	№4	0,110	0,101

Как видно из полученных результатов наличие корреляция значений концентраций в обеих сериях растворов, определенных рассматриваемыми методами, расхождение в полученных данных не превышает 10 %.

Выводы

Таким образом оба предлагаемых метода могут найти свое применение в контроле ингибирования радикальной полимеризации. Контроль этого процесса необходимо проводить не только

на стадии приготовления растворов стоппера, где логичнее использовать метод кондуктометрического титрования ввиду его простоты и экспрессности, но и на этапе, предшествующем выделению каучука из латекса, где определять продукт в латексе необходимо хроматографически, вследствие невозможности осуществить это титриметрическим методом, так как присутствующий в латексе эмульгатор будет мешать идентификации анализируемого вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А.Кирпичников, Л.А.Аверко-Антонович, Ю.О.Аверко-Антонович. Л.: Химия, 1987. 424 с.
2. Моисеев В.В. Новые эффективные ингибиторы радикальных процессов / В.В.Моисеев, И.Т.Полуэктов. Тем. обзор. ЦНИИТЭнефтехим., М., 1980, 32 с.
3. Пат. 3274252 США / Harry E.A., Haines G. Process for tertiary amine oxides and hydroxylamine. Заявлено 09.07.63. Опубликовано 20.09.66. Приоритет 20.09.66.
4. Пат. 3338971 США / E.A.Harry, G.Haines Stabilized N,N-dialkylhydroxylamine aqueous solutions. Заявлено 25.05.64. Опубликовано 29.08.67. Приоритет 25.05.64.
5. Титриметрические методы анализа неводных растворов. Под ред. проф. Безуглова В.Д. М.: Химия, 1986. 384 с.
6. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. Под ред проф. Крешкова А.П. / Т.А.-Худякова, А.П.Крешков. М.: «Высшая школа», 1975. 207 с.

* * * * *

DETERMINATION OF DIETHYLHYDROXYLAMINE IN WATER SOLUTIONS BY PHYSIC-CHEMICAL METHODS OF ANALYSIS

A.V.Malygin, M.P.Shevchenko, N.I.Bukreev, N.N.Shapovalova, A.V.Rachinsky

In the present work the methodics of diethylhydroxylamine (DEGA) determination in water solutions by gas-liquid chromatography and low-frequency conductometric titration are considered. The comparison of two analytical methods and areas of it's application in the emulsion polymerization process are conducted. The experimental data of the concentration limits of determination in water and alkaline solutions are quoted.

Keywords: diethylhydroxylamine, gas-liquid chromatography, low-frequency conductometric titration